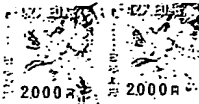


BEST AVAILABLE COPY



2000年 2000年
(4,000円)

優先権主張

特許庁長官

特 許

出 願 名 イギリス国(2件)
出 願 日 1975年7月22日
出 願 号 30405/1975
出 願 日 1975年9月22日
出 願 号 38778/1975
昭 和 51 年 7 月 20 日

山 石 郎 殿

1. 発 明 の 名 称 カイロウ オンリシロパイ セイロウ
改良された担持触媒の製法

2. 発 明 の 住 所 イギリス国チェシャー州エスター・ベラー
ド・ドライヴ、カールトン・プレイス1
氏 名 プライアン・ダグラス・マクニコル (外2名)

3. 特 許 出 願 人
住 所 オランダ国ハーグ、カレル・ヴァン・ビラント
ラーン30
名 称 シェル・インターナショナル・リサーチ・
マニファクチャリング・ビー・ビー・ワイ
代 表 者 アドリアヌス・ピーテル・ピールン

4. 代 理 人
住 所 105
東京都港区芝公園1丁目3番地
第9ビル8階(電話434-2951~3)
(2967) 井理士 川 野 山 幸 (外1名)
氏 名

51 385397

明 細 書

1. 発明の名称 改良された担持触媒の製法

2. 特許請求の範囲

(1) 改良された担持触媒の製法において、多結晶質グラファイトの形の少なくともある比率の炭素を含む材料を担体材料として選択し、該担体材料をある形態の表面酸化処理にかけて酸性または塩基性の性質を有してよい酸化物基を生ぜしめ、該表面酸化担体材料に、これと塩を形成するために適宜に触媒金属のカチオンまたはアニオンを含む溶液を含浸させ、次いで塩を乾燥および還元して担体材料の表面上に触媒金属層を形成することを特徴とする製法。

(2) 多結晶質グラファイトが担体材料に構造的に組込まれる、特許請求の範囲第1項記載の製法。

(3) 多結晶質グラファイトが、担体材料を結合するバインダとして担体材料に組込まれる特許請求の範囲第1項記載の製法。

(4) 多結晶質グラファイトが充填剤として担体材料に組込まれる、特許請求の範囲第1項記載の

製法。

(5) 多結晶質グラファイトが表面層として担体材料に組込まれる、特許請求の範囲第1項記載の製法。

(6) 担体材料が炭素繊維を含む、特許請求の範囲第1~5項のいずれかに記載の製法。

(7) 炭素繊維がマントの形である、特許請求の範囲第6項記載の製法。

(8) 炭素繊維がペーパーの形である、特許請求の範囲第6項記載の製法。

(9) 充填剤がビッチである、特許請求の範囲第4項記載の製法。

(10) 充填剤がエチレン分解装置残渣である、特許請求の範囲第4項記載の製法。

(11) 充填剤がポリフェニレンである、特許請求の範囲第4項記載の製法。

(12) 充填剤がポリビニリデンクロリドである、特許請求の範囲第4項記載の製法。

(13) 充填剤がエポキシ樹脂組成物である、特許請求の範囲第4項記載の製法。

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-13490

③公開日 昭52.(1977) 2.1

②特願昭 51-85697

②出願日 昭51.(1976) 7.20

審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号 6664 43
6703 4A 7268 4A
6518 4A 7624 51
6703 4A

⑤日本分類

13043
130402
130432
16 B611
137D13
57 E22.1

⑤Int.Cl²

B01J 21/18
B01J 23/40
B01J 35/06//
C07C 51/26
C25B 11/06
H01M 4/86

特開昭52-13490 (2)

(14) 表面酸化によつて多結晶質グラファイト上に酸性酸化物が生ずる、特許請求の範囲第1-3項のいずれかに記載の製法。

(15) 表面酸化によつて多結晶質グラファイト上に塩基性酸化物が生ずる、特許請求の範囲第1-3項のいずれかに記載の製法。

(16) 表面酸化が電気化学的酸化である、特許請求の範囲第4項記載の製法。

(17) 表面酸化が化学的酸化である、特許請求の範囲第4項記載の製法。

(18) 表面酸化がイオン衝撃処理である、特許請求の範囲第4項記載の製法。

(19) 窒素雰囲気中で多結晶質グラファイト含有担体材料を高められた温度に加熱し次にこれを室温にて酸素に暴露することにより塩基性酸化物基が形成される、特許請求の範囲第5項記載の方法。

(20) 触媒金属が貴金属または所定の如き金属の組合せである、特許請求の範囲第1-9項のいずれかに記載の製法。

(27) 温度が400℃である、特許請求の範囲第26項記載の製法。

(28) 含浸担体材料が水系中で200℃-500℃の温度に加熱されて該材料上の金属塩が分解せしめられる、特許請求の範囲第1-23項のいずれかに記載の製法。

(29) 含浸担体材料が引続き水系中で400℃に加熱されて該材料上の触媒金属が活性化される、特許請求の範囲第24-28項のいずれかに記載の製法。

(30) 含浸担体材料が引続き3モルの硫酸中で電気化学的に処理されて該材料上の触媒金属が活性化される、特許請求の範囲第24-28項のいずれかに記載の製法。

(31) 実質的に記載される如き担持触媒の製法。

(32) 特に例に関連して実質的に記載される如き担持触媒の製法。

(33) 特許請求の範囲第1-32項のいずれかに記載の製法によつて製造される担持触媒。

(34) 特に例に関連して記載される製法によつ

(21) 元素周期表第Ⅳa族または第Ⅳb族の金属から選択された金属または貴金属または貴金属の組合せと共に存在する、特許請求の範囲第20項記載の製法。

(22) 含浸溶液が触媒金属のアニオンを含む、特許請求の範囲第1-4項、第6-8項または第20-21項のいずれかに記載の製法。

(23) 含浸溶液が触媒金属のカチオンを含む、特許請求の範囲第1-3項、第5項または第9-11項のいずれかに記載の製法。

(24) 含浸担体材料が空気中で200℃-500℃の温度に加熱されて該材料上の触媒金属塩が分解せしめられる、特許請求の範囲第1-23項のいずれかに記載の製法。

(25) 温度が300℃である、特許請求の範囲第24項記載の製法。

(26) 含浸担体材料が窒素中で200℃-550℃の温度に加熱されて該材料上の触媒金属塩が分解せしめられる、特許請求の範囲第1-23項のいずれかに記載の製法。

て製造される担持触媒。

3.発明の詳細な説明

本発明は担持触媒の改良に関する。本発明は担持触媒の改良された製法および該製法によつて製造された改良された担持触媒に関する。本発明に関連する特定の担持触媒材料は、炭素含有担体材料上の表面層の形にて触媒金属を含むものであり、最も特定のには燃料電池等の電極として有用な、炭素に担持された貴金属触媒である。

元素状炭素は2種の異なる同素体の形にてダイヤモンドとしておよびグラファイトとして得られる。ダイヤモンドにおいては個々の炭素原子は四面体の形にそして1.54Åの当距離に配置されている。これらはsp³混成体の重複によつて形成される局所分子軌道を占める電子対によつて共有結合している。この構造によつて結晶は大きな硬度を有するが、充分に明らかにされる4つの劈開が可能である。グラファイトにおいては、炭素の原子は、広く配列した原子が炭素-炭素距離1.42Åの6員炭素環からなるメッシュを形成している

板状層を形成している。層内の全ての炭素原子は、各々2つの電子を有した重複 sp^2 混成体によつてつくられる局限分子軌道に等しい共有結合によつて層内の他の3つの炭素原子に結合している。混成されないp軌道内の電子は可動の金属系を形成する。層は弱いファンデルワールス力によつて結合されていて面間距離は可変であり、そして結晶内のシートの面積が減少するにつれて増加する。グラファイトは実際は最も安定な炭素の同素体であり、そしてダイヤモンドは熱の作用によつて容易にグラファイトに変換され得る。ダイヤモンド以外の炭素の全ての形態は、グラファイトの性質を有する。例えば木炭の、性質の変化および明らかに非晶質の性質は、単位微結晶のサイズ変化およびそれらが粒子内で配列される度合が異なることによつて生ずる。メタンの如き短鎖炭化水素蒸気の熱分解によつて、ガス不透過性の、通常のグラファイトよりもはるかに強い、そして熱および電気伝導性に対して高度に異方性の、多結晶質の密な層が加熱基体上に生ずる。a-軸内の伝導度

に適宜に触媒金属のカチオンまたはアニオンを含む溶液を含浸させ、次いで塩を乾燥および還元して担体材料の表面上に触媒金属層を形成することと特徴とする製法を提供する。

炭素含有担体材料に触媒金属塩溶液を含浸させ、次に塩を乾燥および還元することは、炭素に担持された貴金属触媒の製法として既知である。しかし、従来担体として一般に開示される炭素含有材料が、少なくとも多結晶質グラファイトの形であるべき炭素の比率を規定されたことはなく、またこれらの材料がいずれかの形態の表面酸化処理にかけられたこともない。さらに担体材料に含浸させるために好適に用いられる溶液が、後に触媒金属に還元され得る金属塩を酸化表面との反応によつて生ずるのに適切な形の触媒金属のイオンを含むように選択されたこともなかつた。

今本発明による方法を用いると、酸化段階中に多結晶質グラファイトの炭素微結晶の表面にイオン性酸化物基が生じ、次いで反対電荷の金属イオンを含む対応する塩の溶液を含浸させる時にこれ

特開昭52-13490(3)
は銅よりも大であることができ、一方c-軸においては100倍小であることができる。この材料は熱分解グラファイトまたはピログラファイトとして知られている。炭素繊維はその性質が多結晶質であり、そして多数の小さな密に詰まつた円筒状微結晶からなり、各々約30の層の面を有し直径約250Åでありそして未知であるがより一層長い長さを有し、ファイブリルと呼ばれる。これらは塊状グラファイト結晶におけるよりも大の中間層間隔と共に群をなす平行層の面を有し、層の面内の原子は、塊状グラファイト結晶におけるように平行面内の他の原子と特別の間隔関係を有しない。この構造はターボストラティック(turbostratic)であると言われる。

本発明は、改良された担持触媒の製法において、多結晶質グラファイトの形の少なくともある比率の炭素を含む材料を担体材料として選択し、該担体材料をある形態の表面酸化処理して酸性または塩基性の性質を有してよい酸化物基を生ぜしめ、該表面酸化担体材料に、これと塩を形成するため

らの金属イオンがイオン性酸化物基と反応して化学的に表面に結合し表面上に広く分布すると考えられる。斯くの如き荷電基が炭素表面上に存在することによつて、触媒金属の効力も高められると思われる。引続き乾燥および還元されることによつて金属は最初に結合した位置で炭素表面上に直接的に結合されるようになると思われる。

実験によつて、同じ炭素含有担体および同じ触媒金属を用いるが本発明の方法を用いないと、本発明の改良された方法を用いた場合に得られるものと同じく有用な材料は生じないことが示された。

本発明に用いるのに適切な担体材料は、酸化のために利用され得る多結晶質グラファイトの形の少なくともある比率の炭素を含むことを条件に、担持触媒のための担体として使用され得るいずれの材料であつてもよい。多結晶質グラファイトは担体材料に構造的に組込まれることができ、または所望の形に変換されたバインダまたは表面層の形で存在することができる。好適な担体材料は、レーヨン前駆体から得られる炭素繊維、例えばユ

ニオンカーバイド社により製造される炭素繊維であつてよく、これらは特に高い含量の多結晶質グラファイトを有し、そしてマツトまたはペーパーの形にて効果的に用いられてよく、またはこれらはより一層低い多結晶質グラファイト含量を有し中に多結晶質グラファイトの形に変換されたバインダを含む他の材料から得られた炭素繊維のマツトまたはペーパーであつてもよい。前記の種類の炭素繊維材料はいずれも、引続き多結晶質グラファイトの形に変換され得る適切な充填材料の添加によつてさらに改質されてよい。適切な充填材料の例としては、コールタールまたは石油ピッチ、エチレン分解装置残渣、およびポリフエニレンまたは種々のエポコート (Epikote) 樹脂が挙げられる。炭素繊維ペーパーのために好適な充填材料はサラン (Saran) 粉として工業的に入手可能なポリビニリデンクロリドであり、これは炭素繊維のペーパーの表面内に押圧されることができ次に焼成および熱分解されて、実質的に巨孔を有せず非常に大きな表面積を有し非常に高い多結晶質グラ

ある。

本発明に使用するのに最も適切な触媒金属には、通常貴金属と呼ばれる白金族金属が含まれる。これらとしては周期表の第Ⅷ族金属、即ち白金、パラジウム、ロジウム、オスミウム、イリジウムおよびルテニウムが含まれ、これらは単独または2つまたはそれ以上の組合せにて用いられてもよい。他の触媒金属例えば周期表の第Ⅳa族および第Ⅳb族からの金属即ち錫、鉛、ゲルマニウムまたはチタンもまた、貴金属の作用を高めるために用いられてよい。

酸化された多結晶質グラファイト含有担体材料の含浸は、好適な金属の適切なカチオンまたはアニオンを含む塩の希溶液を用いて実施される。表面に酸性酸化物基を有する多結晶質グラファイト材料に用いるための金属カチオン含有の適切な溶液は例えば、白金金属触媒を生ずるための白金テトラミンヒドロキシド $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ の水溶液、白金テトラミンクロリド $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ の水溶液、白金ジアミンジニトリット $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ の濃

特開昭52-13490(4)

ラフアイト含量を有しそして液体またはガス拡散電極の基体として特に適切な充填された材料を生ずる。

酸性酸化物基を生ずるための炭素含有担体材料の表面酸化は好適には例えば電気化学的酸化例えば硫酸中の陽極酸化 (エレクトロケミカル・オキシデーション (Electrochemical Oxidation)、N.L.Weinburg および Reddy、ジャーナル・オブ・アプライド・エレクトロケミストリ (Journal of Applied Electrochemistry)、第3巻、第73頁 (1973) 参照) により、ガス状酸素の存在下でのイオン衝撃により、または濃酸または濃硝酸と重クロム酸カリウムとの混合物を用いた処理の如き化学的酸化によつて実施される。

同様に、多結晶質グラファイト炭素表面に塩基性酸化物基を生ずるために知られる方法のいずれも用いられ得るが、本発明者が最も適切であるとして見出した1つの方法は、担体材料を窒素雰囲気中で高められた温度 (例えば 900°C) に加熱し次に室温に冷却しそして酸素に暴露する方法で

硝酸溶液、または混合白金金属/ルテニウム金属触媒を生ずるための白金ジアミンジニトリットおよびルテニウムニトロシルニトレート $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2$ またはルテニウムニトレート $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ の濃硝酸溶液である。

同様に塩基性酸化物基を表面に有する多結晶質グラファイトの含浸は、好適な金属のアニオンを含む塩の希溶液のいずれを用いても実施でき、本発明者は白金含有触媒を製造するためには、塩化白金酸 H_2PtOCl_6 が特に有用であることを見出した。

含浸後に担体材料は適切な温度例えば 120°C にて乾燥され、そして担体材料上の塩は触媒金属に分解する。分解が実施される条件は得られる触媒の活性に影響を及ぼす。単金属白金触媒について好適な方法は乾燥した含浸担体を空気中で 200°C - 500°C の温度にて加熱する方法であることが判明した。 300°C の温度が特に適切である。代りに、担体を窒素雰囲気中で 200°C - 500°C の温度特に 400°C の温度に加熱することもできる。同じ温度にて水系ガス雰囲気中で加熱を

実施することもできるが、しかしこの条件下では金属の凝集が起つてより一層活性の劣る触媒が得られる。二元金属触媒例えば白金／ルテニウム触媒については、最も好適な方法は単金属触媒の場合と同じであり空気中で200℃-500℃特に300℃に加熱する方法である。窒素雰囲気中での加熱は200℃-500℃好適には300℃で実施できる。同じ温度にて水素ガス雰囲気を用いると、他の方法のいずれよりも一層活性の劣る触媒が生じ、これは担体表面の二元金属材料の白金の豊富化に起因する。

本発明に従つて製造された触媒材料と本発明の範囲外である他の方法を用いて得られた触媒材料とを比較した例に関連して本発明をさらに説明する。本発明の担持触媒材料の製法の有用性および該製法により製造された触媒が、特にメタノール電解酸化反応のための触媒として、有用であることは種々の材料の比較により理解されるであろう。

次の方法を用いて種々の担持触媒を製造した。

浸材料を次に1000℃-2500℃の温度に30分加熱することによつて黒鉛化した。充填剤の黒鉛化の後に濃硝酸中で100℃にて1時間-20時間処理することによつて酸化して、酸性酸化物基を表面に形成した。酸化後に次の貴金属塩を含浸させた。

- (a) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ 水溶液；
- (b) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ 水溶液；
- (c) H_2PtCl_6 水溶液；
- (d) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$ 水溶液；
- (e) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{SnCl}_4$ 水溶液；
- (f) $\text{PtCl}_4 + \text{SnCl}_4$ 水溶液；
- (g) $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2 + \text{RuNO}(\text{NO}_3)_2$ 30%硝酸中溶液；
- (h) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{RuCl}_3$ 水溶液。

次に120℃にて乾燥しそして塩を流動窒素中にて400℃で2時間分解した。

例 C

さらに1枚の未充填炭素繊維ペーパーを乾燥窒素中で900℃に2時間加熱し、次に尚乾燥窒素

例 A

(a) 酸化段階なしに1枚の未充填の炭素繊維ペーパーに、白金ジアミンジニトリット

$\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ およびルテニウムニトロシルニトリート $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2$ を30%硝酸中に溶かした溶液を含浸させ、120℃で乾燥し、塩を400℃にて2時間流動窒素中で分解させた。最終還元を水素下に400℃にて行ない、または3M硫酸中で電気化学的に行なつた。

(b) さらに1枚の未充填炭素繊維ペーパーを濃硝酸中で100℃にて2時間酸化し、次に同じ溶液を含浸させ、120℃で乾燥し、そして塩を流動窒素中で400℃にて2時間分解させた。最終還元は水素下に400℃で行ない、または3M硫酸中で電気化学的に行なつた。

例 B

数枚の前記の未充填炭素繊維ペーパーに、室温にてピッチ（即ちエチレン分解装置残渣を用いた）を含浸させ、窒素雰囲気中にて耐面されたサイクルを通じて800℃に加熱した。数枚のピッチ含

雰囲気中で室温に冷却し、次に空気に暴露した。次に担体に塩化白金酸溶液を含浸させ、120℃で乾燥しそして塩を流動窒素中で400℃で分解した。

上記の全ての場合において最終還元を、水素中にて400℃でまたは3モル硫酸中で電気化学的に実施した。

例 D

数枚の未充填炭素繊維ペーパーに、30 kg/cm²の圧力を用いて表面にサラシ粉（300-400メッシュ）を押圧することによつて充填し、粉を200℃で焼成しそして処理を繰返した。充填された炭素繊維ペーパーを窒素下に950℃で1時間加熱することによつて黒鉛化し、黒鉛化後に重クロム酸カリウム（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）／硝酸混合物を用いて100℃で0.5-20時間酸化し、そして洗浄した。 H_2PtCl_6 の水溶液を含浸させることによつてアニオン形態にて、または $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ の酸性溶液を含浸させることによつてカチオン形態にて、活性化担体に白金を添加し、そして乾燥

後に塩を流動窒素（水素または空気）中で400℃にて2時間分解した。

例 E

同様の未充填炭素繊維ペーパーに次のものを充填した。

- (a) 炭化によつて黒鉛化可能な炭素を生ずるポリフェニレン樹脂、および
- (b) 黒鉛化不可能な炭素を生ずるベークライト樹脂。

ベークライト樹脂はメチルエチルケトン中の粉末の飽和溶液として採用された。

ポリフェニレン初期重合体、硬化剤および触媒を全てクロロホルム中に溶解し、そしてペーパーをこれに浸し乾燥した。両万の場合において充填されたペーパーを計画されたサイクルを通じて窒素雰囲気中で800℃に加熱し、次に100℃で硝酸で20時間処理した。該処理後にペーパーに $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ の濃硝酸溶液を含浸させ、120℃で乾燥しそして窒素中で400℃で2時間活性化した。

において用いられる未充填炭素繊維ペーパーは、ユニオンカーバイド社製造のピログラフアイト-被覆炭素繊維材料であり、かようにある比率の多結晶質グラファイトを含み、そして本発明に従う担体材料の1例である。Fに記載の製法において用いられる非晶質炭素は多結晶質グラファイトを全く含まず、従つてこれは本発明に従う担体材料ではなく、そして同様にGに記載の工業的に入手可能な触媒の製法において用いられる担体は多結晶質グラファイト材料を含まず、従つて本発明の範囲外である。

例A(a)に記載の製法は、本発明に従う担体材料を用いるが、貴金属塩の溶液を含浸させる前に表面を酸化することは省略している。例A(b)の製法は同様であるが、本発明の方法全体が用いられ、そして表面が濃硝酸で酸化されて、溶液の含浸の前に酸性酸化物を生ずる。メタノール電解酸化反応における活性を試験すると、第1の材料はその表面に白金およびルテニウム金属が存在する故にある程度効力を有するが、しかし第2の材料は

特開昭52-13490 (6)

例 F

工業的な担持触媒の製造において担体として用いられる種類の純粋な非晶質炭素の試料を100℃にて濃硝酸中で1時間-20時間処理し、 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ の酸性溶液を含浸させ、120℃で乾燥しそして塩を400℃で流動窒素中で2時間分解した。最終の還元を水素中で400℃で行ない、または3M硫酸中で電気化学的に行なつた。

例 G

比較のためにメタノール電解酸化反応に用いるのに適切な最も工業的に入手可能な担持触媒の試料を得た。次のものが選択された。

- (a) 白金アダムス (Adams) 触媒、
- (b) 白金/ルテニウムアダムス触媒、
- (c) 細孔活性性化 (エンゲルハート (Engelhardt)) 炭素上の白金触媒、
- (d) 不活性担体上に電気メッキされた白金/錫、
- (e) 不活性担体上に電気メッキされた白金/錫/鉛。

A、B、C、DおよびEに記載の製法の全てに

大幅に改良された活性を有し、表面酸化が本発明の方法において必要な段階であることが示される。

例Bに記載の製法は、例Aに記載されるのと同じ担体材料を用い、炭化された時に多結晶質グラファイト材料を形成するピンチを該担体材料に充填する。充填後に担体材料およびその充填剤は、種々の時間のあいだ酸化されて、その酸化による酸性基を生ずる効果を示した。酸化段階後に担体材料はある種の貴金属塩を含浸され、そのいくつかはカチオン性であり従つて本発明に従う酸性基と反応性であり、そのいくつかはアニオン性であり従つて酸性基に対してより一層反応性でない。

形成された種々の触媒の活性をメタノール電解酸化反応について測定すると、酸化段階の激しさの増加即ち濃硝酸との接触時間の増加によつて、製造される触媒の適切性が増し、但し選択された条件下にて最適時間を決定することができ、その最適時間は最大約20時間であり、この時間を越えて時間が増加しても大きな効果は得られなかつた。

さらに、この例において用いられ表面上に酸性酸化物基を有する担体の場合には、使用されるアニオン性溶液即ち H_2PtCl_6 および $H_2PtCl_6 + RuCl_3$ は、触媒金属のカチオンを含む溶液例えば30% HNO_3 に溶かした $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2 + RuNO(NO_3)_2$ の溶液を用いて製造されたものよりもはるかに劣つた最終生成物を生じた。製造された最良の白金/錫触媒は、 $Pt(NH_3)_4Cl_4$ の水溶液を用いたものであり、次に良好であるものは $H_2PtCl_6 + SnCl_4$ の水溶液を用いたものである。

例Cは、塩基性酸化物基を表面に有する担体材料をつくり、次にこれに触媒金属のアニオン含有の溶液を含浸させ形成された塩を分解する方法を記載している。

例Dに記載の製法は、本発明に従う充填剤としてサラン粉を用いる方法である。種々の酸化時間が用いられ、そして充填された担体に含浸させるために種々の貴金属溶液が用いられた。この場合もまた、メタノール電解酸化反応における触媒としての活性の測定によつて、含浸前に酸化段階を

行なうことが重要であること、および用いられた担体材料が酸性酸化物基を有する時に最適な結果を得るためにカチオン性塩溶液を用いることが重要であることが示された。 $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ または $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ の溶液を用いて製造された触媒は、 H_2PtCl_6 の溶液を用いて得られたものよりもはるかに活性であつた。サラン粉を用いて得られた炭素充填物が非常に均質でありそしてピンホールを有しないことも判明した。充填された担体の(水中での)ブローアウト(blow-out)圧力も測定され、これらが液体またはガス拡散電極として効果的に用いられ、特に高温メタノール蒸気電極または空気電極に用いるのに適切な完全に炭素に基づいた基体として用いるのに効果的であることが判明した。

例Eに記載の製法は、炭化によつて多結晶質グラファイトを生ずる材料の添加による効果を、これを生じない材料の添加と比較して示す。

ポリフェニレン-充填ペーパーから得られた高活性触媒と対照的に、ペークライト-充填基体に

基づく触媒は酸化および貴金属カチオン溶液含浸後に、未処理基体自体よりもわずかに高い活性を示した。

例Fに記載の方法に従つて製造された触媒は、工業的に入手可能な触媒の例として例Gに列記された材料と等しい活性を示した。使用された基体は多結晶質グラファイトを全く含まず、従つて濃硝酸を用いた処理は認め得る有益な効果を有しなかつた。

本発明の方法に従つて製造されメタノール電解酸化反応にて評価された前記の種々の触媒は全て、例Gに列記される工業的に入手可能な触媒よりも改良された活性および有用性を示した。

次のさらに特定の例は、本発明の触媒を用いて製造された電極と先行技術によるものとをさらに直接的に個々に比較するものであり、本発明の方法の種々の段階の重要性を示すものである。

例H

(a) 1枚の未充填ピログラファイト被覆炭素繊維ペーパーを特別な前処理段階にかけずに、これ

に白金テトラミンヒドロキシド即ち $Pt(NH_3)_4(OH)_2$ または白金ジアミンジニトリットの水溶液(5mg Pt/ml)を赤外線ランプ(基体温度/50°C)下に単に含浸させた。0.35mg/cm²の白金装入量が得られた。含浸触媒は400°Cにて窒素雰囲気中で1時間活性化した。メタノール/1Mを含む硫酸3M中における60°Cでの活性は、泡立ち水素電極に関して0.52Vにて10A/gであつた。工業的に入手可能な触媒は同一条件下で0.52Vにて20A/gの活性を有した。

(b) 1枚の未充填ピログラファイト被覆炭素繊維ペーパーを特別な前処理段階にかけずに、赤外線ランプ下に加熱(基体温度/50°C)しながらこれに白金5mg/ml含有の30%硝酸溶液中の白金ジアミンジニトリットの溶液を単に含浸させた。0.4mg/cm²の白金装入量が得られた。含浸触媒を窒素雰囲気中で400°Cにて1時間活性化した。メタノール/1M含有の硫酸電解質3M中での60°Cにおける活性は泡立ち水素電極に関連して0.47Vにて20A/gであつた。工業的に入手可

能なPtアダムス触媒は同一条件下で0.52Vにて20A/gの活性を有した。

(c) 同様の未充填ピログラファイト被覆炭素繊維ペーパーを、濃硝酸40g、重クロム酸カリウム5gおよび水6gの溶液で70℃で2時間処理した。酸化されたペーパーを重クロム酸イオンが無くなるまで蒸留水で洗浄し次に120℃で乾燥した。含浸は、カチオン性白金5mg/ml含有の白金ジアミンジニトリットの30%硝酸溶液を用いて実施した。0.4mg/mlの白金装入量が得られた。含浸材料を120℃で乾燥し次に窒素雰囲気中で400℃にて1時間活性化した。メタノール/1M含有の硫酸電解質3M中の80℃での活性は0.42Vにて20A/gであつた。工業的に入手可能なPtアダムス触媒は同一条件下で0.48Vにて20A/gの活性を有した。

(d) 前記の如き1枚の未充填ピログラファイト被覆炭素繊維ペーパーを前記の酸/重クロム酸塩溶液で70℃で2時間処理し、洗浄し120℃にて乾燥した。含浸は白金テトラミンヒドロキシド

の水溶液(5mgPt/ml)で実施した。0.1mg/mlの白金装入量が得られた。含浸材料を120℃で乾燥し次に空気中で300℃で1時間活性化した。0.48Vにて60℃で20A/gの活性が得られ、一万工業的に入手可能なPtアダムス触媒は同一条件下で0.52Vにて20A/gの活性を示した。

(e) さらに1枚の未充填ピログラファイト被覆炭素繊維ペーパーを別個の前処理段階にかけないで、これに白金ジアミンジニトリットおよびルテニウムニトレートの酸性水溶液(70重量%Pt30重量%Ru5mg/ml)を含浸させて、0.45mg/mlの金属装入量を得た。含浸触媒を120℃で乾燥し次に空気中で300℃で1時間活性化した。60℃で0.4Vにて100A/gの活性が得られた。工業的なPt/Ruアダムス触媒は同一条件下で0.51Vにて100A/gの活性を有した。

(f) 第3の未充填ピログラファイト被覆炭素繊維ペーパーを、3M硫酸電解質を用いて炭素棒極板に対して25℃にて電解槽内で陽極として電気化学的酸化にかけ、30分間標準電流密度10mA

/電極表面cmを用いた。酸化されたペーパーを含浸せしめ、洗浄し、乾燥しそして前記の如くに活性化して0.5mg/mlの白金装入量が得られた。80℃にて0.42Vで10A/gの活性が得られ、工業的なPtアダムス触媒は同一条件下で0.45Vにて10A/gの活性を示した。

(g) 第4の同じ未充填炭素繊維ペーパーを前記の例H(c)と同様に酸化し次にアニオン性白金5mg/ml含有の塩化白金酸($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$)の水溶液を含浸させた。0.7mg/mlの白金装入量が得られた。含浸材料を120℃で乾燥し窒素雰囲気中で400℃で活性化した。60℃にて0.57Vで20A/gの活性が得られ、一万市販のPtアダムス触媒は同一条件下で0.52Vで20A/gの活性を示した。

(h) 第5の未充填ピログラファイト被覆炭素繊維ペーパーを窒素雰囲気中で900℃で5時間加熱し、同じ雰囲気中で室温に冷却した。次に基体を室温にて酸液に暴露した。含浸はアニオン性白金5mg/ml含有の塩化白金酸の水溶液を用いて実施した。0.9mg/mlの白金装入量が得られた。含浸ペー

パーを次に120℃で乾燥し窒素雰囲気中で400℃で1時間活性化した。60℃にて0.50Vで20A/gの活性が得られた。

(i) 第6の同様の炭素繊維ペーパーを濃硝酸40g、重クロム酸カリウム5gおよび水6gの溶液で70℃で2時間処理し、次に洗浄し120℃で乾燥した。この基体に次に白金ジアミンジニトリット $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ およびルテニウムニトロシルニトレート $RuNO(NO_3)_2$ の50%硝酸溶液中の溶液(金属比:白金80重量%,ルテニウム20重量%)を含浸させ、120℃で乾燥し次に窒素雰囲気中で400℃にて活性化した。得られた触媒の活性は、80℃にて0.36Vで50A/gであり、市販の類似組成の白金/ルテニウム触媒は0.45Vにて50A/gの活性を示した。

(j) さらに1枚の炭素繊維ペーパーを0.2mmHgの圧力および0.5Aの電流にて2時間イオン衝撃処理した。次にこの基体に前記の白金/ルテニウム溶液を含浸させ、乾燥および活性化した。80℃にて0.36Vにて50A/gの活性が得られた。

(k) 市販の活性炭素粉を濃硝酸で 100°C にて48時間処理し洗浄し乾燥した。この基体に次に白金ジアミンジニトリットの酸性水溶液を含浸させて 0.5 mg/cm^2 の白金装入量を得、 120°C で乾燥し窒素雰囲気中で 400°C にて活性化した。この触媒は 80°C にて 0.55 V にて 20 A/g の活性を有し、これは工業的に入手可能な触媒よりも劣るものであつた。

(l) 前記の如くに酸処理された基体に前記の白金／ルテニウム溶液を含浸させ、 120°C にて乾燥し次に 400°C にて窒素中で活性化した。 80°C における活性は 0.40 V にて 50 A/g であつた。

(m) 1枚の未充填ピログラファイト被覆炭素繊維ペーパーを高温の 200°C -トップド(200°C -topped)エチレン分解装置残渣中に浸漬し、排出させて乾燥した。この充填材料を次に、窒素下に 300°C から徐々に温度上昇させアルゴン雰囲気中で 1500°C で0.5時間最終熱処理することを含む8時間温度プログラム化サイクルにて炭化した。ペーパーを充填および炭化した後に濃硝

酸で 80°C にて72時間処理し、次に洗浄し、 120°C にて乾燥した。含浸は白金ジアミンジニトリットの酸性水溶液を用いて実施し 1 mg/cm^2 の白金装入量を得た。次に触媒を 120°C にて乾燥し窒素雰囲気中で 400°C にて活性化した。 80°C にて得られる活性は 0.44 V にて 20 A/g であつた。

(n) さらに1枚の未充填炭素繊維ペーパーに同様にエチレン分解装置残渣を充填し次いで炭化および酸化し、次にこれに白金ジアミンジニトリットおよびルテニウムニトロシルニレート含有の溶液を含浸させて 1 mg/cm^2 の金属装入量を得、乾燥し活性化した。 80°C における活性は 0.35 V にて 50 A/g であつた。

(o) さらに1枚の未充填炭素繊維ペーパーの表面に 30 g/cm^2 の圧力でサラシ粉($300-400\text{ mesh}$)を押圧して充填した。生成物を 200°C で焼成し処理を繰返した。充填された炭素ペーパーを窒素雰囲気下で1時間加熱することによつて黒鉛化し、次に硝酸、重クロム酸カリウム溶液

で 70°C で3時間処理して酸性酸化物基を生ぜしめた。含浸は水性白金テトラミンヒドロキシド($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$)を用いて実施して白金 0.1 mg/cm^2 の金属装入量を得、次に触媒を 120°C で乾燥し空気中で 300°C で活性化した。 60°C にて 0.50 V で 60 A/g の活性が得られ、これは工業的に入手可能な触媒の同一条件下の活性より優れていた。

これらの例から次のことが示される。

(i) 例H(a)、(b)および(c)を比較すると、多結晶質グラファイト含有担体材料に、酸性酸化物基の存在下においておよび不在下において、触媒金属のカチオン含有の溶液を含浸させる効果が見られる。(a)においては酸性酸化物基は全く形成されない。(c)においては含浸前に酸性酸化物基を生ずるために基体の酸前処理が行なわれ、(b)においては触媒金属溶液のための溶剤として用いられた酸の作用によつて酸性酸化物基がその場に生成する。

(ii) 例H(d)はこの特徴を示す。何故ならこの場合

には基体が酸で前処理されて酸性酸化物基を生ずるが、使用された含浸溶液自体は酸を含まないからである。

(iii) 例H(e)は本発明に従う混合金属触媒の製法を示す。基体は酸で前処理されそして含浸のために用いられる溶液は酸性溶液である。得られた触媒は非常に良好なものである。

(iv) 例H(f)は電気化学的酸化を用いて酸性酸化物基を生ずる代りの方法を示す。得られた触媒は化学的酸化H(b)、(c)および(d)によつて得られたものに等しく、そして全てが、多結晶質グラファイト基体に酸性酸化物基を生ぜしめずに製造されたものよりも著しく優れている。

(v) 例H(g)は、多結晶質グラファイト表面に酸性酸化物基を形成するために酸化された多結晶質グラファイト含有担体に、本発明の構成要件とは反対に触媒金属のアニオンを含む溶液を含浸させることによつて触媒を製造しようとする試みを示す。得られた触媒は、多結晶質グラファイトを含まない担体材料(例H(i)、(k)および(l))

に含浸させて得られたものよりも劣る。

例 H (h) は、多結晶質グラファイト表面に塩基性酸化物基を生ずる方法によつて酸化され次いで同じアニオン含有溶液を含浸せしめられた同様の担体材料を示す。本発明に従うこの方法は、有用な触媒を生ずる。

(vi) 例 H (i) および (j) は本発明の方法に従う二元金属電極の製法を示し、担体上に酸性酸化物基を生じそしてこれらと所要の金属の両方のカチオン含有の溶液とを反応させる2つの異なる方法を示す。得られた触媒は、工業的に入手可能な炭素-担持二元金属触媒よりも優れていた。

(vii) 例 H (k) および (e) において担体材料として用いられた活性炭素粉は多結晶質グラファイトを含まず引続き行なわれた濃硝酸を用いた酸化および触媒金属のカチオン含有の溶液の含浸によつて、前処理なしに非多結晶質炭素含有の担体材料に可溶性金属塩の溶液を含浸させ次に生成物を乾燥および活性化することによつて得られた工業的に入手可能な触媒と等しい触媒が生ずる

のみであつた。

(viii) 例 H (m)、(n) および (o) は、形成される触媒の有用性をもたらす多孔性担体のための充填剤として多結晶質グラファイトに変換可能な材料の有用性を示す。斯くの如き充填は恐らく、形成される電極の物理的性質を変えるのに必要であろう。これらの例は、実際に充填剤中に多結晶質グラファイトが存在することが得られる触媒の活性を高める傾向を有することを示す。

代理人の氏名 川原田 幸
同 川原田 一 穂

5. 添付書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 要 任 状 (原文及訳文)	各 1 通
(3) 優先権証明書 (原文及訳文)	各 2 通
(4) 願 書 副 本	1 通

1/5 用紙

6. 前記以外の発明者、

特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

住 所 ^{イギリス}イギリス国^{チェシャー州}チェシャー州ニア・チエスター、
フアーランドン、タウンフィールド・レイン
23

氏 名 クライヴ・ビンントン

住 所 ^{イギリス}イギリス国^{チェシャー州}チェシャー州、ウエ
ストミンスター・パーク、リドウエル・ク
ロウズ9

氏 名 リチャード・テレンス・ショート

(2) 代 理 人

郵便番号 105
住 所 東京都港区芝愛宕町1丁目3番地
第9層ビル8階 (電話 434-2951~3)
氏 名 (6435) 弁理士 川 原 田 一 穂

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.